

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : B01D 13/04, D01D 5/24 B01D 13/01 // A23C 9/142	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 86/ 00028 (43) Date de publication internationale: 3 janvier 1986 (03.01.86)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR85/00147 (22) Date de dépôt international: 12 juin 1985 (12.06.85) (31) Numéros des demandes prioritaires: 84/09224 84/09225 (32) Dates de priorité: 13 juin 1984 (13.06.84) 13 juin 1984 (13.06.84) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUÉE [FR/FR]; 18 bis, boulevard de la Bastille, F-75012 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 15, quai Anatole France, F-75700 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : APTEL, Philippe [FR/FR]; 22, rue Johan Strauss, F-31400 Toulouse (FR). ESPENAN, Jean-Michel [FR/FR]; Résidence Le Bigorre, Bât. B2, 31-33, rue de Touraine, F-31100 Toulouse (FR).	(74) Mandataires: RINUY, Guy etc.; 14, avenue de la Grande Armée, F-75017 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: HOLLOW FIBRES, PRODUCTION METHOD THEREOF AND THEIR APPLICATIONS PARTICULARLY IN THE FIELD OF MEMBRANE-TYPE SEPARATIONS (54) Titre: FIBRES CREUSES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEURS APPLICATIONS NOTAMMENT DANS LE DOMAINE DES SEPARATIONS PAR MEMBRANES (57) Abstract <p>Non symmetrical hollow fibres presenting a relatively dense layer ('skin') (H) of a very small thickness ($< 1\mu\text{m}$) at their outer periphery, which is bound to a so called 'open' structure of which the porosity increases in the direction to the inner face; said porous structure comprises microvoids (I) shaped like elongate fingers open to the inside. The invention also relates to the method for obtaining such a symmetrical hollow fibres by known spinning techniques by dry-wet process, by adding to the solution for spinning the polymer in the solvent at least one particular additive and by adding a particular fluid through the hole of the extruded product. Finally, the invention aims at applying the hollow fibres in question to various fields and particularly in ultra-filtration or micro-filtration, in dialysis, reverse osmosis, in gas permeation or pervaporation or they may also be used as supports for liquid membranes.</p> <div data-bbox="1003 1339 1432 1633"> </div> (57) Abrégé <p>Fibres creuses asymétriques présentant une couche relativement dense ('peau') (H) de très faible épaisseur ($< 1\mu\text{m}$) à leur périphérie externe, laquelle est liée à une structure dite 'ouverte' dont la porosité augmente lorsqu'on se dirige vers la face interne; cette structure poreuse comporte des macrovides (I) en forme de doigts allongés ouverts vers l'intérieur. Elle vise aussi leur procédé d'obtention par des techniques connues de filage par voie sèche-humide, en ajoutant à la solution de filage du polymère dans le solvant au moins un additif particulier et en ajoutant un fluide particulier au travers du trou de l'extrudat. Enfin, l'invention vise l'application des fibres creuses en question dans divers domaines et en particulier dans l'ultrafiltration ou la microfiltration, dans le domaine de la dialyse, de l'osmose inverse, dans celui de la perméation gazeuse ou de la pervaporation ou même, elles peuvent être utilisées comme supports de membranes liquides.</p>		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GA	Gabon	MR	Mauritania
AU	Australia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BB	Barbados	HU	Hungary	NL	Netherlands
BE	Belgium	IT	Italy	NO	Norway
BG	Bulgaria	JP	Japan	RO	Romania
BR	Brazil	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CH	Switzerland	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	TD	Chad
DE	Germany, Federal Republic of	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Denmark	MG	Madagascar	US	United States of America
FI	Finland	ML	Mali		
FR	France				

Fibres creuses, leur procédé de fabrication et leurs applications notamment dans le domaine des séparations par membranes.

La présente invention concerne de nouvelles fibres creuses à base de substances polymères fibrogènes.

5 On connaît déjà un certain nombre de fibres creuses à base de substances polymères fibrogènes présentant des structures asymétriques. De telles structures asymétriques appartiennent, en général, à l'une des classes suivantes :

10 - la classe des structures présentant une couche relativement dense dite ci-après "peau" à la périphérie du canal interne de la fibre avec, comme caractéristique notable, une porosité croissante (de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre) et la présence de macrovides entre cette peau interne et la périphérie externe de la fibre. Une telle fibre est illustrée à la figure 1 (vue en coupe suivant un
15 plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de la fibre) des dessins annexés. En se référant à cette figure, on a schématisé en A une portion de la peau interne, en B les macrovides, la référence C désignant la périphérie externe de la fibre et la flèche F symbolisant la porosité croissante de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre. Des fibres présentant une telle structure sont par exemple révélées dans les
20 brevets U.S. N° 3.526.588, 3.615.024, 3.423.491 ;

- la classe des structures présentant, comme dans le cas précédent, une peau interne, une porosité croissante de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre mais l'absence de macrovides. C'est ainsi
25 que la figure 2 des dessins annexés schématise une fibre de cette classe, A désignant la peau interne, D la section entre cette peau interne et la périphérie C, dans laquelle on remarque l'absence de macrovides et la flèche F symbolisant la porosité croissante de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre. De telles fibres sont par
30 exemple révélées dans le brevet U.S. N° 4.051.300 ;

- la classe des structures présentant une peau interne et une peau externe, ces deux peaux se trouvant de part et d'autre d'une section des fibres présentant une majorité de macrovides. Une telle fibre est illustrée à la figure 3 des dessins annexés. On voit sur
35 cette figure en A la peau interne, en E la peau externe et entre les deux, les macrovides B. La porosité dans ce type de fibres est également croissante mais dans le sens des deux flèches F_1 et F_2 . Ce type de fibres est par exemple révélé dans le brevet français N° 77.34031 ;

- la classe des structures ne présentant pas, à l'inverse des classes précédemment décrites, de peau interne mais ne présentant par contre qu'une peau externe. De telles fibres ne comportent pas de macrovides entre l'extérieur et l'intérieur de la fibre. Leur porosité est croissante de l'extérieur vers l'intérieur. La figure 4 illustre une telle fibre. On y a schématisé en E la peau externe et en D la couche poreuse, la porosité étant dans ce cas croissante dans le sens de la flèche F_3 . De telles fibres ont par exemple été révélées dans le brevet français N° 80.06858 ;

10 - la classe des structures présentant, comme dans le cas des fibres illustrées à la figure 3, une peau interne et une peau externe mais avec la présence de macrovides entre ces deux peaux. Une telle fibre est illustrée à la figure 5. A et E désignent respectivement les peaux interne et externe avec une certaine proportion de macrovides et de microvides (B et D). Dans ce cas, la porosité est croissante dans le sens des deux flèches F_4 et F_5 . De telles fibres sont révélées par exemple dans le brevet français N° 79.11031 ;

20 - enfin, la classe des structures ne présentant aucune peau comme illustré à la figure 6, figure sur laquelle la structure poreuse entre la périphérie interne G et la périphérie externe C comporte à la fois des macro- et des microvides respectivement D et B. Ce type de fibres est révélé par exemple dans le brevet français N° 73.15427.

Par contre, la présente invention vise des fibres creuses de structure asymétrique se différenciant des diverses structures rappelées ci-dessus en ce sens qu'elles présentent une couche relativement dense ("peau") de très faible épaisseur ($< 1 \mu\text{m}$, et de préférence inférieure à $0,1 \mu\text{m}$) à leur périphérie externe, laquelle est liée à une structure dont la porosité augmente lorsqu'on se dirige vers la face interne.

30 De façon particulière :

- la structure sous-jacente à ladite peau est une structure dite "ouverte", composée avantageusement d'une couche microporeuse directement au contact de ladite peau dense et est caractérisée par la présence de pores de dimensions supérieures à $0,1 \mu\text{m}$ et inférieures à $2 \mu\text{m}$, et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides essentiellement cylindriques orientés radialement et régulièrement es-

pacés avec des parois de porosité homogène dans le sens radial s'ouvrant du côté de la face interne de la fibre et ne s'ouvrant pas du côté de la face externe, ces macrovides ayant une dimension principale supérieure à 2 μm , la proportion de ces macrovides représentant au moins 10 % en volume de la paroi.

Suivant d'autres caractéristiques :

- ladite peau externe présente une très faible épaisseur inférieure à 0,1 μm et est perméable à l'eau avec une absence substantielle de pores de diamètre supérieur à 1000 Å ;
- la proportion de macrovides représente au moins 20 % en volume de la paroi ;
- les macrovides sensiblement cylindriques ont une longueur pouvant atteindre plus des 9/10èmes de l'épaisseur de la paroi totale ;
- le diamètre de la section circulaire des macrovides est généralement supérieur à 5 μm ;
- les fibres creuses selon l'invention sont à base de tous polymères fibrogènes pouvant être dissous dans un solvant et coagulés dans un non-solvant.

Parmi les exemples de polymères susceptibles de former les fibres selon l'invention, on peut citer les polyfluorures de vinylidène, les polysulfones, les polyacrylonitriles, la cellulose et les esters cellulosiques, les poly(chlorures de vinyle), les poly(acétates de vinyle), les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les poly(oxydes de phénylène), les polystyrènes et plus généralement, les polyéthers, les polyesters, les poly(oxydes d'aryline), les polysulfures, les polymères polyvinyliques, les polymères polyallyliques, les polyazoles et les polyimidazoles, les polyphosphazines, les polyhydrazides, ou bien ce polymère fibrogène peut être choisi parmi les copolymères ou les mélanges de polymères constitués à partir d'au moins un des polymères ci-dessus.

On peut obtenir les fibres en question en utilisant toutes techniques connues et en particulier la technique de filage dite "par voie sèche-humide".

Suivant cette technique, une solution du polymère dans son solvant est extrudée dans une filière, avantageusement du type annulaire, avec injection d'un gaz, d'une vapeur, ou d'un liquide au travers du trou de l'extrudat, puis passage de la fibre creuse en résultant dans un bain de coagulation.

Pour obtenir par cette technique, les fibres creuses de l'invention telles que définies ci-dessus, il est prévu :

- d'ajouter à la solution de polymère dans son solvant au moins un additif particulier ;
- 5 - d'injecter un fluide particulier au travers du trou de l'extrudat.

L'additif particulier est choisi parmi les molécules permettant l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène avec le couple solvant-polymère, tout en étant susceptible d'être extrait de
10 la fibre lors de la coagulation de cette dernière, ou par tout post-traitement approprié. Comme exemple de molécules d'additif répondant à la définition ci-dessus, on peut citer soit des macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500, du type polyvinylpyrrolidones, polyvinylpyridines, alcools polyvinyliques, polyéthylèneglycols,
15 polyacrylamides, acides polyacryliques, soit des agents tensio-actifs ioniques ou non, comprenant dans leur molécule, à la fois au moins un motif hydrophobe et au moins un motif hydrophile (ionique ou non), le motif hydrophobe pouvant être du type polyoxyéthylène.

Le fluide particulier d'injection interne peut être un liquide ou un gaz et il contient une quantité suffisante d'au moins un
20 solvant du polymère fibrogène pour éviter que ledit fluide ne coagule la solution contenant le polymère fibrogène.

La portée et l'intérêt de l'invention ressortiront plus clairement de la description qui va suivre, faite en regard des dessins
25 annexés sur lesquels :

- les figures 1 à 6 qui ont déjà été décrites illustrent différents types de fibres connues ;
- la figure 7 est une figure schématique établie sur les mêmes bases que ces figures 1 à 6 illustrant la section d'une fibre
30 selon l'invention ;
- les figures 8, 9, 10 et 11 sont différentes vues photographiques prises au microscope électronique d'une fibre selon l'invention, et,
- la figure 12 est un schéma explicatif du procédé utilisé
35 pour la réalisation d'une fibre selon l'invention.

- la figure 13 illustre un mode de réalisation possible d'une cartouche mettant en oeuvre des faisceaux de fibres à circulation externe longitudinale (CEL) ;

5 - la figure 14 illustre un autre mode de réalisation possible d'une cartouche mettant en oeuvre des faisceaux de fibres à circulation externe radiale (CER) ;

- la figure 15 illustre un troisième mode de réalisation possible mettant en oeuvre des faisceaux de fibres à circulation interne (CI).

10 En se référant à ces figures, on voit, en particulier sur les agrandissements photographiques 8 et 9 (coupes axiales), une peau externe désignée par H sur le schéma de la figure 7 ; une structure poreuse comportant des macrovides I en forme de doigts allongés ouverts vers l'intérieur, comme on le voit plus précisément sur l'agrandissement photographique 10. Cet agrandissement photographique
15 correspond, en effet, à une prise de vue depuis l'intérieur de la fibre. Les cratères sensiblement circulaires que l'on y distingue correspondent à l'extrémité de ces doigts. On distingue aussi sur cet agrandissement les microvides J. Quant à la peau externe H, celle-ci
20 apparaît sur l'agrandissement photographique 11 qui montre la densité de cette peau sans vides nettement visibles. Compte tenu de cette structure, il est manifeste que la porosité de la fibre est croissante de l'extérieur vers l'intérieur.

Pour plus de précisions, il est à noter que dans l'agrandissement photographique 8, 1 cm = 50 μ m ; dans l'agrandissement 9,
25 1,5 cm = 25 μ m ; dans l'agrandissement 10, 1 cm = 5 μ m et dans l'agrandissement 11, 1 cm = 1 μ m.

Pour obtenir les fibres creuses ainsi illustrées, on fait appel de préférence à la technique de filage dite "par voie sèche-humide". Cette technique est représentée schématiquement sur la figure 12.
30

Un réservoir 1 de solution de polymère avantageusement muni d'un filtre 3a admet cette solution dans la filière 6, représentée à plus grande échelle, sous pression, grâce à l'introduction d'un gaz
35 inerte comme par exemple de l'azote, fourni par la bouteille de gaz 2, le contrôle de cette pression se faisant par le manomètre 3.

La solution de polymère provenant du réservoir 1 renferme un solvant de ce polymère et au moins un additif tel que défini précédemment, c'est-à-dire soit une macromolécule de masse molaire supérieure à 500, soit un agent tensio-actif ionique ou non (hydrophile-hydrophobe).

5 Concomitamment, on admet dans l'orifice annulaire de cette filière 6 le fluide contenant le solvant tel que décrit précédemment. Bien entendu, le fluide provient d'un réservoir 4 et son admission dans la filière se fait par l'intermédiaire d'un débitmètre 5 contrôlant le débit et d'une vanne 8 dont la commande est fonction du débit
10 désiré. Un moteur 9 de bobinage de la fibre 10 en aval du bac de coagulation 7 contenant la solution coagulante permet à la fois de régler la tension d'étirage de la fibre et son stockage.

La solution de coagulation peut être choisie parmi tous non-solvants appropriés. Ce sera de préférence de l'eau.

15 En procédant de la sorte, l'asymétrie de la fibre creuse selon l'invention est obtenue grâce à une coagulation différente des deux faces de l'extrudat. La face externe de la fibre se coagule rapidement au contact du non-solvant du polymère, alors que se produit une très lente coagulation de la face interne puisque celle-ci est
20 en contact avec le solvant contenu dans le fluide injecté à la partie centrale de l'orifice annulaire de la filière 6.

De façon avantageuse, ce type de filage est réalisé en faisant appel à des solutions extrudables capables de former un solide précurseur ayant des viscosités d'environ 5 pascal-seconde à 1000 pascal-seconde ou plus, à la température de filage.
25

De plus, le non-solvant et le solvant doivent être miscibles et de préférence en toutes proportions et l'additif peut avantageusement être éliminé de la fibre par simple lavage à l'aide d'un solvant de celui-ci qui soit, bien entendu, non solvant du polymère.

30 Il va de soi que plus le non-solvant du polymère sera fort, plus l'asymétrie sera importante et plus le temps de coagulation total avant lavage et stockage sera faible.

Dans les exemples qui suivent, la caractérisation de la porosité est effectuée par observation de clichés obtenus par microscopie électronique à balayage. Si cette technique permet de s'assurer que la peau ne comporte pas de pores d'une dimension supérieure à 1000 Å

5 (0,1 μm) environ, elle ne permet pas de détecter facilement et avec certitude des pores de plus faible dimension. Pour vérifier la présence de pores plus fins, la perméabilité à l'eau a été utilisée. Un procédé pour mesurer la perméabilité à l'eau consiste à former une boucle de quelques fibres creuses. L'extrémité ouverte des fibres creuses est en-
10 castrée dans une feuille de tubes. Cette boucle est ensuite placée dans une enveloppe cylindrique. De l'eau sous pression est introduite dans l'enveloppe et l'on recueille l'eau qui a traversé la paroi des fibres par l'extrémité ouverte de la boucle.

Le rapport entre la quantité d'eau recueillie (exprimée en m^3
15 par seconde et par m^2 de surface) et la différence de pression appliquée de part et d'autre de la paroi de la fibre (exprimée en pascals) est utilisé pour chiffrer la perméabilité. Ce rapport symbolisé par L_p est appelé coefficient de perméabilité hydraulique. Il a comme unité des $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ou des $\text{m}/\text{s} \cdot \text{Pa}$. Toutes les perméabilités sont mesurées à la température
20 de 25°C.

Exemple 1

A partir d'une solution composée de polysulfone ("Udel 3500") à 29 % de "Triton X 100" à 22 % et de N-N-diméthylformamide à 49 % (% massique), on a extrudé avec la méthode décrite, et avec du N-N-diméthyl-
25 formamide comme fluide d'injection interne et de l'eau comme coagulant, une fibre creuse.

Son diamètre extérieur est de 580 μm et son diamètre intérieur de 440 μm .

La fibre creuse présente la structure selon l'invention :

- 30 - sur sa face externe, on trouve une "peau" ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à 1000 Å ;
- la structure ouverte sous-jacente à la peau externe est constituée par une couche microporeuse d'épaisseur 30 μm présentant des pores dont la plus grande taille est d'environ 1,5 μm , et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides de forme cylindrique orientés radialement débouchant sur la face interne ayant 40 μm environ de longueur et
35 un diamètre sur la face interne d'environ 14 μm . Ces macrovides occupent environ 20 % du volume de la paroi.

WO86/00028

PCT/FR85/00147

9

La présence de pores de diamètre inférieur à 1000 Å dans la peau externe est mise en évidence par la perméabilité à l'eau :

$$L_{p_{25^{\circ}\text{C}}} = 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$

Exemple 4

5 Filage sans apport d'additif

On fait une solution à 29 % de polysulfone ("Udel 3500") et de 71 % de N-N-diméthylformamide.

On file cette solution par le procédé décrit en utilisant du N-N-diméthylformamide comme fluide d'injection interne. On constate à l'examen de la fibre obtenue qu'elle comporte une peau externe et une structure sous-jacente ouverte avec la présence de macrovides dont certains s'ouvrent sur la face interne. Cependant une des caractéristiques de cette fibre filée en l'absence d'additif est que sa perméabilité à l'eau est extrêmement faible, ce qui montre ainsi que la peau présente très peu de pores :

$$L_{p_{25^{\circ}\text{C}}} < 10^{-12} \text{ m/s} \cdot \text{Pa}$$

Exemple 5

Filage en présence d'eau dans le fluide d'injection interne

On fait une solution identique à celle de l'exemple 1. On file cette solution par le procédé décrit en utilisant une solution du type suivant comme fluide d'injection interne :

- N-N-diméthylformamide 90 %
 - Eau 10 %
- } % massique

On obtient une fibre creuse. Son diamètre extérieur est de 350 µm et son diamètre intérieur de 110 µm.

La fibre creuse présente la structure selon l'invention :

- sur sa face externe, on trouve une peau ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à 1000 Å ;
- la structure ouverte sous-jacente à la peau externe est constituée d'une couche microporeuse d'épaisseur 7 µm présentant des pores dont la plus grande taille est environ 1,5 µm et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides de forme cylindrique orientés radialement ayant environ 107 µm de longueur. Les macrovides occupent environ 40 % du volume de la paroi..

35

Une des caractéristiques de ces fibres filées avec la présence de 10 % d'eau dans le fluide d'injection interne est que les macrovides qui ont environ $16\mu\text{m}$ de diamètre dans la paroi se rétrécissent pour n'avoir plus que $2\mu\text{m}$ de diamètre quand ils débouchent sur la face interne.

La présence de pores de diamètre inférieur à 1000 \AA dans la peau externe est mise en évidence par la perméabilité à l'eau :

$$L_{p25^{\circ}\text{C}} = 0,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$

Les fibres creuses obtenues selon l'invention trouvent des applications intéressantes dans divers domaines et en particulier, elles peuvent être directement utilisées en ultrafiltration ou en microfiltration, dans le domaine de la dialyse, dans le domaine de l'osmose inverse, dans celui de la perméation gazeuse ou de pervaporation, ou même comme support de membrane liquide.

La présence d'une peau externe dans la structure des fibres selon l'invention permet leur utilisation en ultrafiltration ou microfiltration dans des systèmes où le fluide à traiter circulera avantageusement à l'extérieur des fibres, rendant ainsi ces systèmes compacts et performants, comme le montrent les exemples qui en sont donnés ci-après :

En se référant à la figure 13, la cartouche désignée par la référence C se compose d'un cylindre 11 contenant un faisceau 12 d'un grand nombre de fibres creuses disposées parallèlement les unes aux autres. Les extrémités de ces fibres sont coulées dans un bloc 13-13a de résine appropriée et collées dans ce bloc, assurant ainsi une étanchéité entre le liquide à "ultrafiltrer" admis par l'orifice A, sous pression, pour amener ce liquide à circuler essentiellement parallèlement à l'axe des fibres et à l'extérieur de celles-ci (dans le sens A-D). Le perméat, recueilli dans le canal interne de chacune des fibres, s'écoule hors de la cartouche par l'une ou l'autre ou par les deux extrémités des fibres (flèches B-B').

La cartouche illustrée à la figure 14 est constituée également d'un cylindre 11, d'un faisceau de fibres creuses 12 dont les extrémités sont, comme précédemment, noyées et collées dans les blocs de résines 13-13a. Le liquide à traiter (A) est amené au centre du

faisceau de fibres au moyen d'un tube 14 percé d'orifices multiples 15, ce tube 14 étant disposé parallèlement à l'axe des fibres. Il est obturé à l'extrémité opposée à l'extrémité d'entrée du liquide A, par un bouchon amovible 16. La circulation du liquide A s'effectue sous
5 pression et, étant donné la présence du bouchon 16, cette circulation s'effectue essentiellement perpendiculairement à l'axe des fibres, grâce à la présence des orifices 15. Le perméat est recueilli dans le canal interne des fibres et il s'écoule hors de la cartouche par l'une ou l'autre ou par les deux extrémités des fibres (flèches B-B'). La
10 sortie de la solution s'effectue en A', en suivant les flèches f , une grille en tout matériau approprié (17) ménageant l'espace de circulation désiré entre les parois du cylindre 11 et le faisceau de fibres 12.

Par contre, en se référant à la figure 15 qui illustre une
15 cartouche à circulation interne où, comme dans le cas précédent, le faisceau de fibres 12 est disposé à l'intérieur du cylindre 11 avec l'extrémité des fibres noyée dans les blocs 13-13a, le liquide A à traiter circule sous pression, dans le sens A-D, à l'intérieur des canaux internes des fibres comme illustré par les flèches F. Le per-
20 méat est recueilli à l'extérieur du faisceau de fibres et circule hors de la cartouche par un ou plusieurs orifices tels que en B, réalisés à la périphérie du cylindre 11.

Les exemples qui suivent ont pour but de comparer les per-
formances que l'on obtient avec une cartouche contenant des fibres
25 creuses à peau interne (où la circulation du milieu à traiter se fait à l'intérieur des fibres creuses avec une cartouche réalisée telle qu'illustrée à la figure 15) de même encombrement que les cartouches réalisées selon les figures 13 et 14.

Les fibres qui équipent les cartouches (CEL et CER) telles
30 qu'illustrées aux figures 13 et 14 ont été obtenues par le procédé décrit ci-dessus.

Il résulte de la filature d'une solution composée de 29 % de polysulfone ("Udel 500"), 22 % de "Triton X 100" et de 49 % de N,N-diméthylformamide, (ces pourcentages étant en % massique), le
35 fluide d'injection interne était du N,N-diméthylformamide, de l'eau ayant été utilisée pour coaguler la face externe de la fibre creuse.

Ces fibres sont caractérisées, en ce qui concerne leur structure, par le fait qu'elles présentent sur leur face externe une peau ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à 1000 Å et que la structure ouverte sous-jacente à la peau externe est constituée par une couche microporeuse présentant des pores dont la plus grande taille ne dépasse pas 1,5 µm et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides de forme cylindrique orientés radialement et débouchant sur la face interne ; ces macrovides ont un diamètre d'environ 15 µm.

Les fibres qui équipent la cartouche CI (figure 15) sont obtenues selon le procédé décrit dans la publication "Fibres creuses en polysulfone. Préparation et propriétés de transfert en ultrafiltration" parue dans Compte Rendu de l'Académie des Sciences Paris, t. 293, série II pp. 681-686 (9 novembre 1981). Elles résultent de la filature d'une solution composée de 18 % de polysulfone ("Udel 3500"), 18 % de polyvinylpyrrolidone "K 15" (Fluka) et de 64 % de N,N-diméthylacétamide. L'eau est utilisée comme fluide de coagulation interne. Elles sont caractérisées en ce qu'elles présentent sur leur face interne une peau ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à 1000 Å et une couche microporeuse comportant des macrovides ne débouchant pas sur la face externe.

Les caractéristiques des cartouches citées dans les exemples ci-après sont résumées dans le tableau 1.

Exemple 6

On ultrafiltre à l'aide de la cartouche CEL (fig.13) une solution aqueuse de NaCl à 5 g/l à 25° C. Le débit de circulation à l'entrée de la cartouche est de $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La pression à l'entrée est de 115 kPa et de 100 kPa à la sortie de la cartouche, soit une perte de charge de 15 kPa.

On mesure les conductivités électriques de la solution traitée et du perméat, et on constate qu'elles sont identiques, prouvant ainsi que les fibres laissent passer librement la solution saline.

On ultrafiltre alors à l'aide de la cartouche CEL (fig. 13) une solution à 10 g/l de "Dextran T70" de masse molaire moyenne $\bar{M}_w = 40.100$. On maintient la concentration de la solution traitée constante, en recyclant l'ultrafiltrat. En analysant en réfractométrie différentielle l'ultrafiltrat et la solution traitée, on constate que l'ultrafiltrat ne contient pas de "Dextran T70", prouvant ainsi que les fibres retiennent totalement cette macromolécule.

Le débit de circulation (extérieur aux fibres) à l'entrée de la cartouche est de $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La pression d'entrée est de 118 kPa, la pression de sortie de 100 kPa, soit une perte de charge de 18 kPa.

Le débit d'ultrafiltrat est de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

5 Comparaison avec la cartouche CI (fig.15) de même volume

Lorsqu'on utilise pour ultrafiltrer la même solution que précédemment, la cartouche CI contenant des fibres creuses à peau interne retenant totalement le "Dextran T70", avec un débit de circulation de $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, la pression d'entrée est de 126 kPa, la pression de sortie de 100 kPa, soit une perte de charge de 26 kPa.

Le débit d'ultrafiltrat est de $0,51 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

La puissance nécessaire pour faire circuler le fluide dans la cartouche est égale au produit du débit de circulation par la perte de charge, soit :

- 15
- 0,83 watt pour la cartouche CEL
 - 1,2 watt pour la cartouche CI.

L'énergie dépensée par unité de volume d'ultrafiltrat est égale à la puissance nécessaire à la circulation divisée par le débit d'ultrafiltrat, soit :

- 20
- $0,10 \text{ kWh/m}^3$ ($3,5 \cdot 10 \text{ joules/m}^3$) pour la cartouche CEL
 - $0,65 \text{ kWh/m}^3$ ($23,5 \cdot 10 \text{ joules/m}^3$) pour la cartouche CI.

On remarque un débit d'ultrafiltrat plus élevé et une plus faible consommation d'énergie par unité de volume d'ultrafiltrat pour la cartouche CEL, que pour la cartouche CI.

25 Exemple 7

Comme dans l'exemple 6, on vérifie que les fibres de la cartouche CER (fig. 2) que l'on utilise, laissent passer librement une solution aqueuse à 5 g/litre de NaCl.

On ultrafiltre à l'aide de la cartouche CER à 25°C, une solution à 10 g/litre de polyvinylpyrrolidone (PVP)K90 de masse molaire moyenne $\bar{M}_w = 360.000$. Comme dans l'exemple 1, on maintient la concentration de la solution traitée constante, et on vérifie que les fibres retiennent totalement le PVP K90. Le débit de circulation (extérieur aux fibres) à l'entrée de la cartouche est de $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La pression d'entrée est de 123 kPa, la pression de sortie de 100 kPa, soit une perte de charge de 23 kPa.

Le débit d'ultrafiltrat est de $0,36 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

Comparaison avec la cartouche CI de même volume

On utilise pour ultrafiltrer la même solution que précédemment, la cartouche CI contenant des fibres à peau interne qui retiennent totalement la polyvinylpyrrolidone "K90". Le débit de circulation (intérieur aux
5 aux fibres) à l'entrée de la cartouche est de $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La pression d'entrée est de 175 kPa, la pression de sortie est de 100 kPa, soit une perte de charge de 75 kPa.

Le débit d'ultrafiltrat est de $0,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

10 Comme dans l'exemple 1, on calcule la puissance nécessaire à la circulation de la solution traitée dans la cartouche et l'énergie dépensée par unité de volume d'ultrafiltrat.

Puissance :

- 1,1 watt pour la cartouche CER

15 - 3,4 watts pour la cartouche CI

Energie :

- $0,36 \text{ kWh/m}^3$ ($1,28 \cdot 10^6 \text{ joules/m}^3$) pour la cartouche CER

- $1,43 \text{ kWh/m}^3$ ($5,15 \cdot 10^6 \text{ joules/m}^3$) pour la cartouche CI.

20 On remarque un débit d'ultrafiltrat plus élevé et une plus faible consommation d'énergie par unité de volume d'ultrafiltrat pour la cartouche CER, que pour la cartouche CI.

Exemple 8

On ultrafiltre une solution à 6 g/litre de protéines de lactosérum à l'aide de la cartouche CER (fig. 2) à la température de 25° C.

25 L'analyse de l'ultrafiltrat montre que les protéines sont totalement retenues par les fibres.

On concentre cette solution de 6 g/litre à 30 g/litre en passant ainsi d'un volume initial de 1 litre à un volume final de 0,2 litre. Le débit de circulation (extérieur aux fibres) à l'entrée de la cartouche est
30 de $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La pression à l'entrée est de 108 kPa, et la pression à la sortie de 100 kPa, soit une perte de charge de 8 kPa.

Le débit d'ultrafiltrat varie de $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ au départ à $0,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à la fin de la concentration. Ce qui donne un débit moyen d'ultrafiltrat de $0,53 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. On calcule comme dans l'exemple 1 la puissance nécessaire à la circulation et l'énergie consommée par unité de
35

15

volume d'ultrafiltrat.

Puissance :

0,24 watt

Energie :

5 0,13 kWh/m³ ($0,45 \cdot 10^6$ joules/m³).

Après avoir lavé la cartouche suivant le protocole du tableau 2, on retrouve la perméabilité hydraulique initiale de la cartouche.

Exemple 9

10 On ultrafiltre un lait écrémé (UHT "Candia") à l'aide de la cartouche CER 1 à la température de 50° C.

L'analyse de l'ultrafiltrat montre que les protéines sont totalement retenues par la fibre.

15 On concentre ce lait d'un facteur 3 en passant d'un volume initial de 0,9 litre à un volume final de 0,3 litre. Le débit de circulation (externe aux fibres) à l'entrée de la cartouche est de $2 \cdot 10^{-5}$ m³/s. La pression à l'entrée est de 110 kPa, et de 100 kPa à la sortie, soit une perte de charge de 10 kPa.

20 Le débit d'ultrafiltrat varie de $1,5 \cdot 10^{-6}$ m³/s en début de concentration à $0,12 \cdot 10^{-6}$ m³/s à la fin de la concentration, soit un débit d'ultrafiltrat moyen de $0,31 \cdot 10^{-6}$ m³/s.

La puissance nécessaire à la circulation et l'énergie consommée par unité de volume d'ultrafiltrat sont calculés comme dans l'exemple 6.

Puissance : 0,2 watt

Energie : 0,18 kWh/m³ ($0,64 \cdot 10^6$ joules/m³).

25 Après avoir lavé la cartouche suivant le protocole du tableau 2, on retrouve la perméabilité hydraulique initiale de la cartouche.

30

35

WO86/00028

PCT/FR85/00147

Tableau 1 - Caractéristiques des cartouches citées dans les exemples

Type de cartouche	Volume total cartouche (m ³)	Diamètre extérieur cartouche (m)	Long. totale cartouche (m)	Taux de remplissage	Longueur utile (2) fibres (m)	Diamètre extérieur fibre (m)	Diamètre intérieur fibre (m)	Nombre de fibres	Surface de membrane brune (m ²) (3)	Perméabilité à l'eau des fibres à 25°C (m ³ /m ² .s.Pa)
CEL	10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻²	0,2	0,5	0,155	0,4.10 ⁻³	0,2.10 ⁻³	1378	0,268	2.10 ⁻¹⁰
CER	10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻²	0,2	0,6	0,155	0,36.10 ⁻³	0,22.10 ⁻³	1338	0,235	3,3.10 ⁻¹⁰
CER	10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻²	0,2	0,55	0,155	0,4.10 ⁻³	0,17.10 ⁻³	866	0,169	1,9.10 ⁻¹⁰
CI	10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻²	0,2	0,55	0,155	1,22.10 ⁻³	0,57.10 ⁻³	163	0,045	6,75.10 ⁻¹⁰

16

(1) = Le taux de remplissage est la fraction du volume interne de la cartouche occupé par les fibres.

(2) = La longueur utile est égale à la longueur totale diminuée des longueurs encollées aux extrémités du faisceau de fibres.

(3) = La surface de membrane est calculée à partir du diamètre extérieur des fibres pour les cartouches CER et CEL et à partir du diamètre intérieur pour la cartouche CI.

Tableau 2 - Protocole de lavage après ultrafiltration de produits laitiers

N° de l'étape	Nature de la solution de lavage	Tempéra- ture	Durée du lavage
5	1 Eau	A (1)	15 min
	2 Acide nitrique 0,5 %	50° C	15 min
	3 Eau	A (1)	15 min
10	4 Soude 0,5 % + EDTA N 0,5 %	50° C	15 min
	5 Eau	A (1)	15 min

15

(A) = température ambiante.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que toute modification utile pourra y être apportée sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Fibres creuses à base de substances polymères fibrogènes de structure asymétrique en ce sens qu'elles présentent une couche relativement dense ("peau") (H) de très faible épaisseur ($< 1 \mu\text{m}$) à leur périphérie externe, laquelle est liée à une structure dite "ouverte" (J) dont la porosité augmente lorsqu'on se dirige vers la face interne, ladite structure ouverte sous-jacente à ladite peau se composant d'une couche microporeuse directement au contact de ladite peau, fibres creuses caractérisées par la présence de pores de dimensions supérieures à $0.1 \mu\text{m}$ et inférieures à $2 \mu\text{m}$ et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides (I) essentiellement cylindriques orientés radialement et régulièrement espacés avec des parois de porosité homogène dans le sens radial s'ouvrant du côté de la face interne de la fibre et ne s'ouvrant pas du côté de la face externe, ces macrovides ayant une dimension principale supérieure à $2 \mu\text{m}$, la proportion de ces macrovides représentant au moins 10 % en volume de la paroi.

2. Fibres creuses selon la revendication 1, caractérisées en ce que ladite peau externe présente une très faible épaisseur inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ et est perméable à l'eau avec une absence substantielle de pores de diamètre supérieur à 1000 \AA .

3. Fibres creuses selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que la proportion des macrovides représentent au moins 20 % en volume de la paroi.

4. Fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que les macrovides sensiblement cylindriques ont une longueur pouvant atteindre plus des 9/10èmes de l'épaisseur de la paroi totale de la fibre.

5. Fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le diamètre de la section circulaire des macrovides est généralement supérieur à $5 \mu\text{m}$.

6. Fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'elles sont à base de tous polymères fibrogènes pouvant être dissous dans un solvant et coagulés dans un non-solvant.

7. Fibres creuses selon la revendication 6, caractérisées en ce que le polymère fibrogène est choisi parmi les polyfluorures de vinylidène, les polysulfones, les polyacrylonitriles, la cellulose et les esters cellulosiques, les poly(chlorures de vinyle), les poly(acétates de vinyle), les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les poly-
5 (oxydes de phénylène), les polystyrènes et plus généralement les poly-
éthers, les polyesters, les poly(oxydes d'arylène), les polysulfures, les polymères polyvinyliques, les polymères polyallyliques, les polyazoles et les polyimidazoles, les polyphosphazines, les polyhydrazides ; ou bien ce
10 polymère fibrogène peut être choisi parmi les copolymères ou les mélanges de polymères constitués à partir d'au moins un des polymères ci-dessus.

8. Procédé de fabrication des fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on dissout le polymère fibrogène dans un solvant à une concentration qui convienne
15 pour le filer, on ajoute au moins un additif choisi parmi soit les macromolécules de masse molaire supérieure à 500, soit parmi les agents tensio-actifs ioniques ou non, on fait passer la solution contenant le polymère, le solvant et l'additif à travers une filière, avantageusement de type annulaire, on injecte simultanément un fluide au travers
20 du trou de l'extrudat, ce fluide pouvant être un liquide ou un gaz, et contenant une quantité suffisante d'au moins un solvant du polymère fibrogène pour éviter que ledit fluide ne coagule la solution contenant le polymère fibrogène, et on fait passer le filament constitué par ladite solution entourant ledit fluide dans un bain de coagulation
25 contenant au moins un non-solvant du polymère fibrogène choisi pour précipiter rapidement la surface externe du filament.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la macromolécule de masse supérieure à 500 appartient aux familles suivantes : polyvinylpyrrolidones, polyvinylpyridines, polyéthylèneglycols,
30 polyacrylamides, acides polyacryliques, alcools polyvinyliques.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi ceux dont le motif hydrophobe comporte un enchainement polyoxyéthylène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le fluide injecté au travers du trou de l'extrudat est constitué par le solvant utilisé pour dissoudre le polymère fibrogène.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que l'additif ajouté à la solution de polymère fibrogène est soluble dans le bain de coagulation.

5 13. Application des fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans le domaine des procédés de séparations à membranes.

10 14. Application selon la revendication 13 dans le domaine de l'ultrafiltration ou de la microfiltration utilisant des cartouches réalisées à partir desdites fibres creuses, la circulation du liquide à traiter s'effectuant sous pression à l'extérieur de ces fibres, le filtrat ayant traversé la paroi de ces dernières circulant à l'intérieur du canal central de ces fibres.

15 15. Application selon la revendication 14, caractérisée en ce que les fibres creuses constitutives de ces cartouches ont un diamètre extérieur au moins égal à 0,1 mm.

16. Application selon la revendication 1 dans laquelle la cartouche a une capacité d'au moins $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

20 17. Application selon la revendication 16, caractérisée en ce que la différence de pression qui est maintenue de part et d'autre de la paroi des fibres creuses est inférieure à 10^6 Pa et supérieure à 10^4 Pa .

1/5

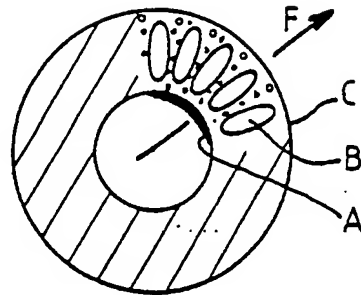


FIG. 1

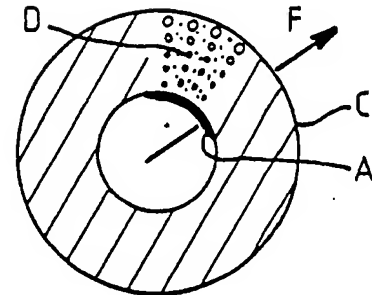


FIG. 2

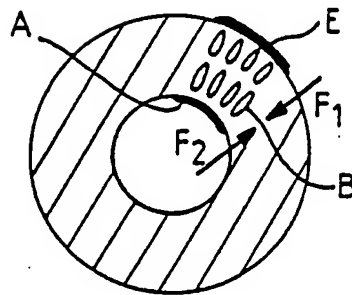


FIG. 3

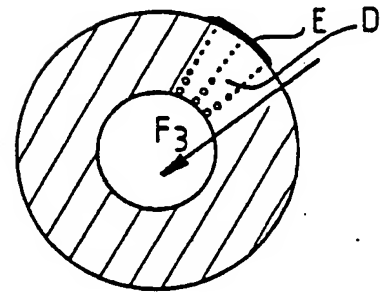


FIG. 4

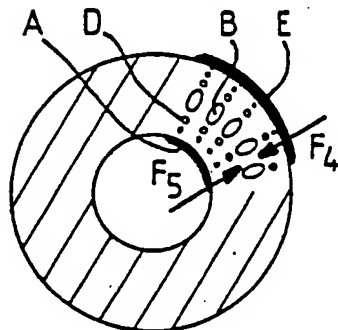


FIG. 5

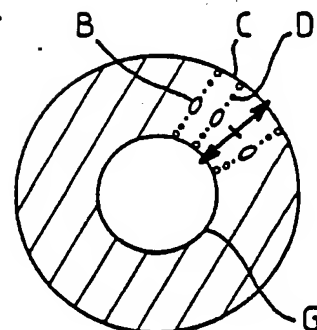


FIG. 6

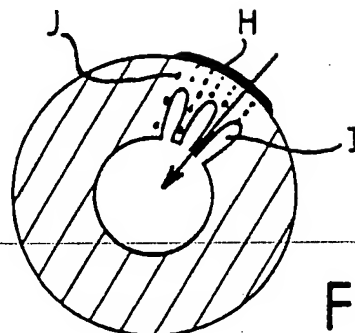


FIG. 7

WO86/00028

PCT/FR85/00147

2/5

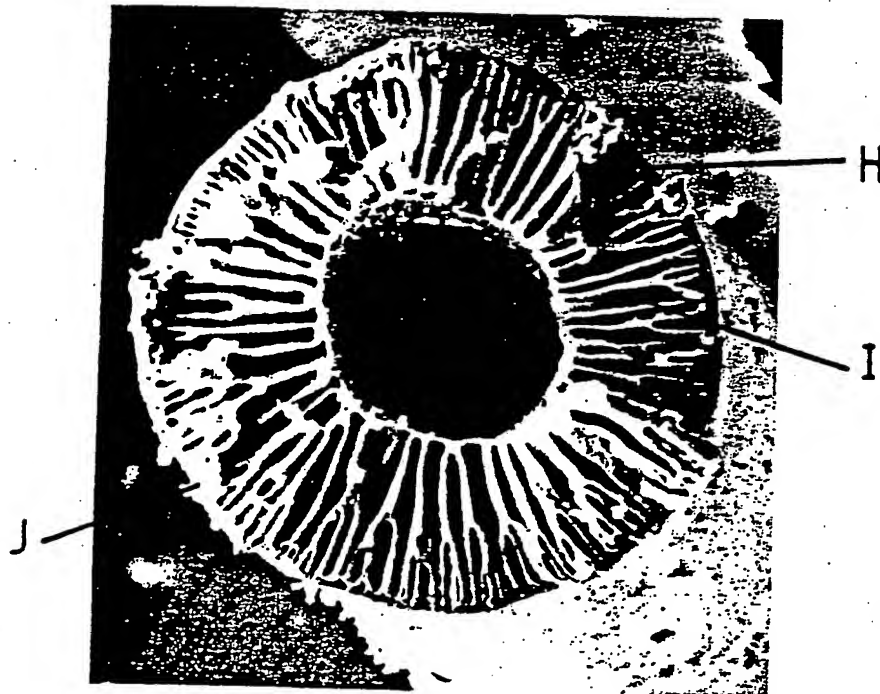


FIG. 8

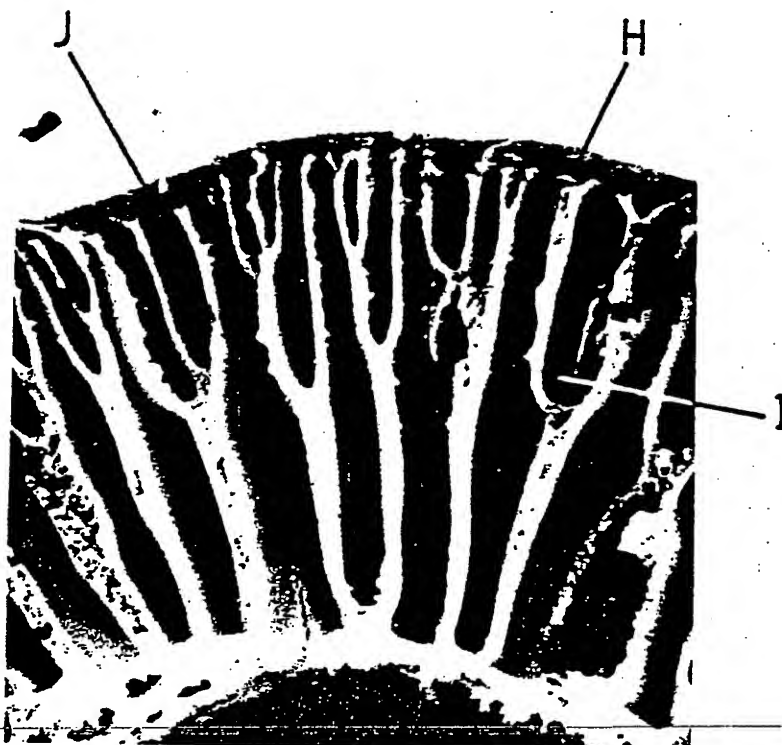


FIG. 9

WO86/00028

PCT/FR85/00147

3/5



FIG.10

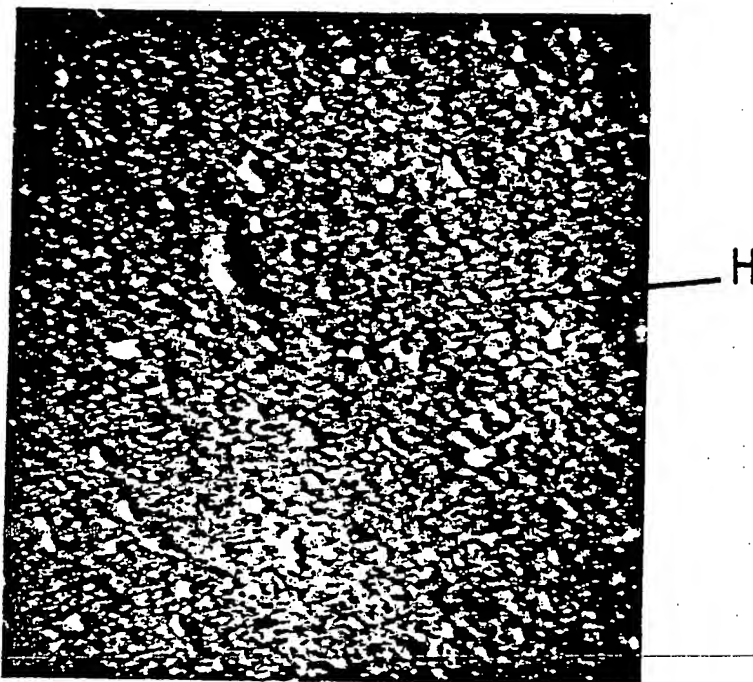


FIG.11

4/5

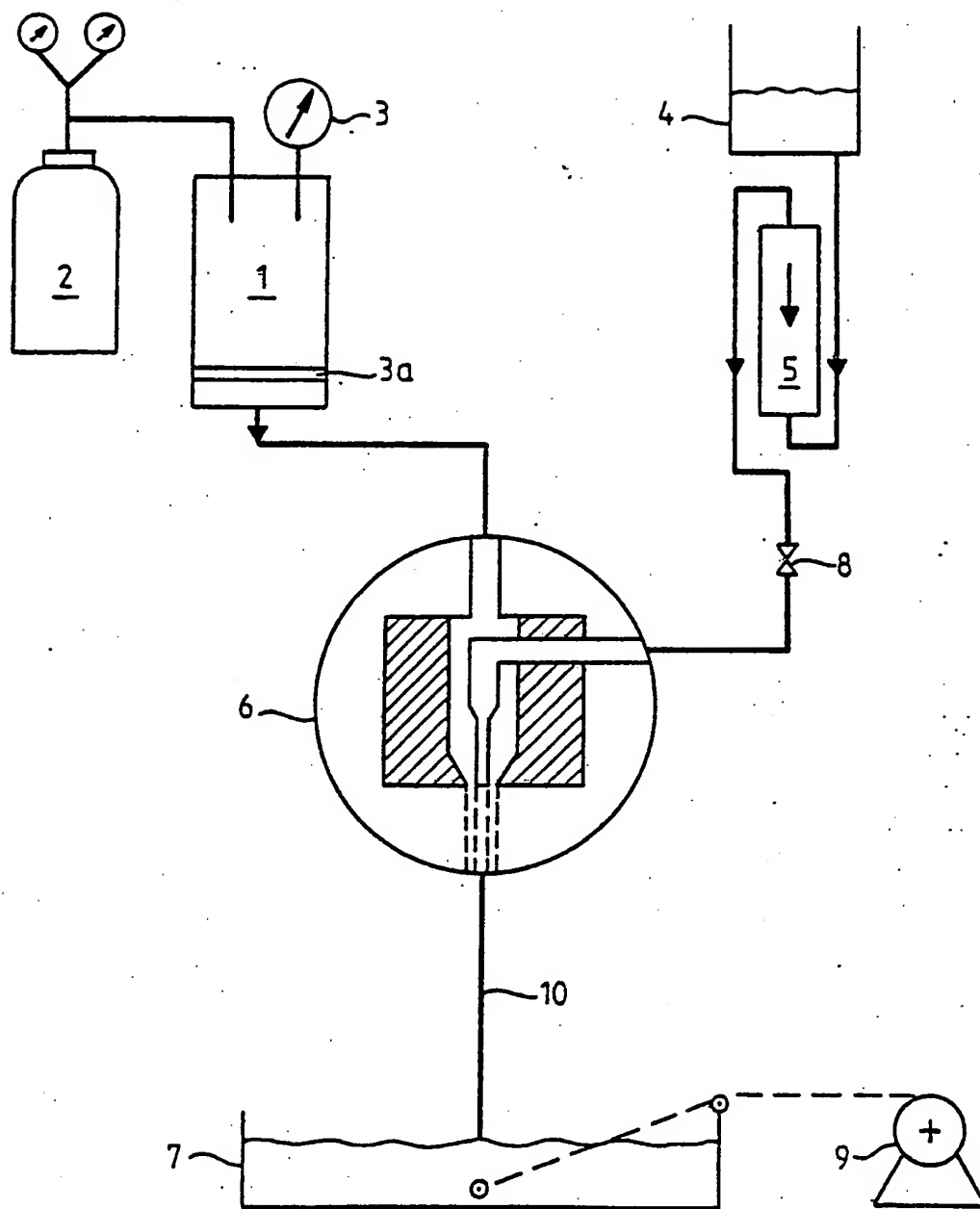
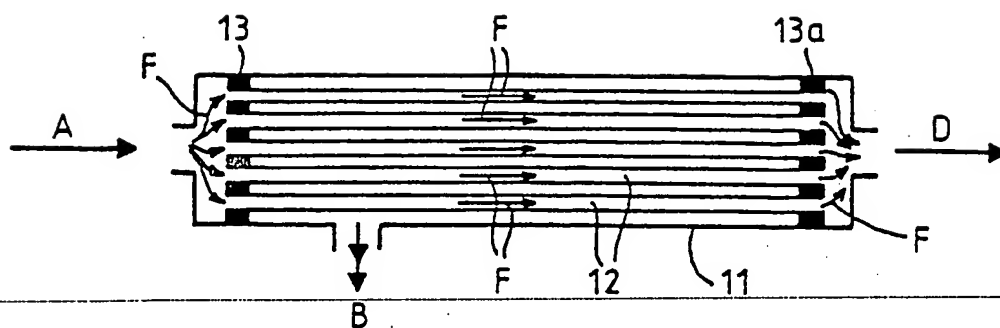
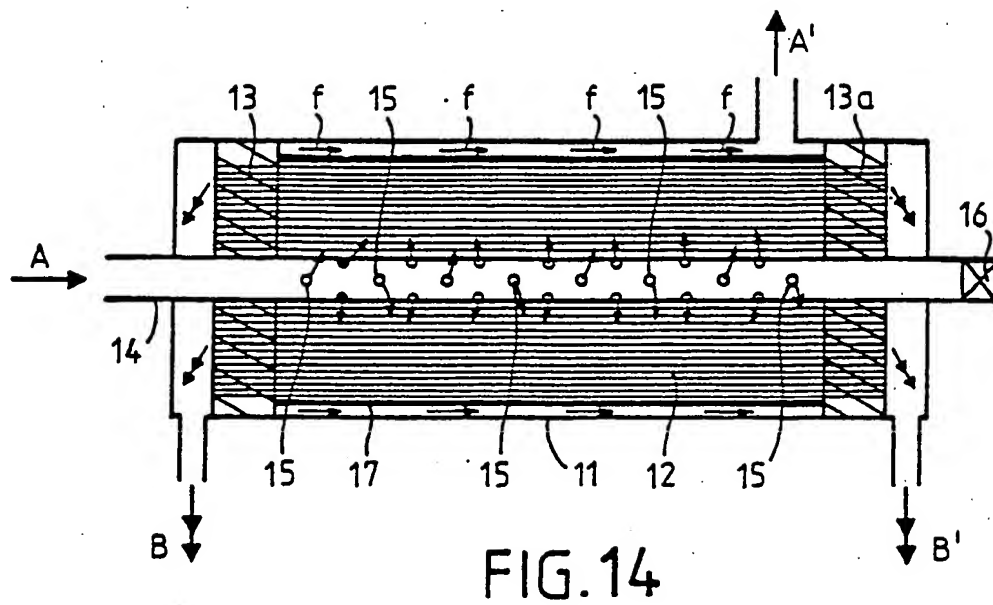
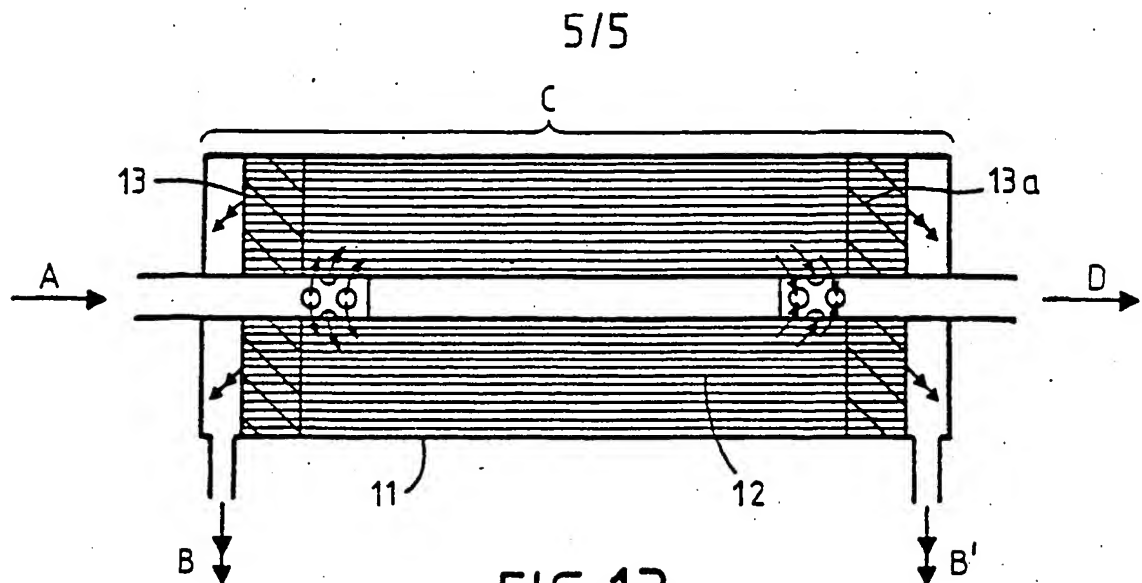


FIG.12

WO86/00028

PCT/FR85/00147



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/FR 85/00147

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : B 01 D 13/04; D 01 D 5/24; B 01 D 13/01// A 23 C 9/142		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	B 01 D; B 01 D; A 61 M	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ⁶	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
X	Patents Abstracts of Japan, volume 3, no. 37, 29 mars 1979, page 17C41 & JP, A, 54/10282 (MITSUBISHI RAYON K.K.)	1, 2, 5-7, 13
Y	voir l'abrégé	8-12, 14-17
A	--	3, 4
Y	EP, A, 0092587 (TORAY IND. INC.) 2 novembre 1983, voir revendications 1, 9, 11, 13; page 11, lignes 3-10; page 13, lignes 8-22; exemples 1, 2, 5	8-12
A	FR, A, 2435276 (KURARAY CO. LTD.) 4 avril 1980, voir revendications 1, 4-6; page 7, lignes 21-30; page 9, ligne 9 à page 10, ligne 14; exemple 4; figure 5	1-8, 11, 13
A	Journal of Applied Polymer Science, volume 21, 1977, New York (US) I. Cabasso et al.: "Polysulfone Hollow	1, 6-9, 12,
<p>* Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
23 septembre 1985	23 OCT. 1985	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	G.L.M. Kruydenberg	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICQUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)
Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
	Fibers: II. Morphology", pages 165-180, voir l'abrégé; page 166, lignes 8-10, 23-36; page 169, ligne 5 à page 170, ligne 11; page 170, lignes 31-47; page 175, lignes 31-41; page 178, lignes 12-17; figures 3,4	13
A	FR, A, 2396104 (NIPPON ZEON CO.LTD.) 26 janvier 1979, voir revendications 1-4,8,36; page 5, lignes 19-25; page 10, ligne 37 à page 11, ligne 11; page 13, lignes 15-17	8,11-13
Y	FR, A, 2265437 (ASAHI K.K.K.K.) 24 octobre 1975, voir page 1, lignes 1-3; page 5, ligne 17 à page 6, ligne 12; exemple I; revendications 1,2,4; figures 1-3	14,15
Y	US, A, 3871950 (ASAHI K.K.K.K.) 18 mars 1975, voir revendication 1; figures 5j-k, 6; exemples 5,21-26; tableau 11	14,15,17
A	& FR, A, 2182202, FR, A, 7315427 (cité dans la demande)	1,3-8
Y	FR, A, 1307979 (THE DOW CHEMICAL CO.) 1962, voir page 1, colonne 2, lignes 18-30; page 2, colonne 1, lignes 19-25; 51-54; page 2, colonne 2, ligne 39 à page 3, colonne 1, ligne 19; page 5, colonne 1, ligne 44 à page 5, colonne 2, ligne 58; page 8, colonne 1, lignes 8-15; résumé A, 1,2,4; figure 1	14-16

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 85/00147 (SA 9820)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17/10/85

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A- 0092587	02/11/83	WO-A- 8301632	11/05/83
		JP-A- 58076104	09/05/83
		JP-A- 58199006	19/11/83
FR-A- 2435276	04/04/80	DE-A- 2935097	20/03/80
		GB-A,B 2031792	30/04/80
		JP-A- 55035969	13/03/80
		US-A- 4269713	26/05/81
		JP-A- 55148211	18/11/80
FR-A- 2396104	26/01/79	JP-A- 54015030	03/02/79
		US-A- 4342711	03/08/82
		US-A- 4385017	24/05/83
FR-A- 2265437	24/10/75	DE-A,B 2513751	09/10/75
		US-A- 4002567	11/01/77
		GB-A- 1497298	05/01/78
		JP-A- 50140544	11/11/75
		JP-A- 50149587	29/11/75
US-A- 3871950	18/03/75	FR-A,B 2182202	07/12/73
		DE-A,B,C 2321460	06/12/73
		GB-A- 1434055	28/04/76
		CA-A- 1042166	14/11/78
		JP-A- 49006552	21/01/74
		JP-A- 48072252	29/09/73
		JP-A- 49090684	29/08/74
FR-A- 1307979		NL-A- 269380	
		GB-A- 970400	
		US-A- 3228877	
		US-A- 3228876	
		NL-C- 128859	
		BE-A- 608328	
		DE-A- 1236476	
		DE-A- 123476	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR85/00147

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC4 B 01 D 13/04; D 01 D 5/24; B 01 D 13/01// A 23 C 9/142		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC4	B 01 D; D 01 D; A 61 M	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
	Patents Abstracts of Japan, vol. 3, N°37, 29 March 1979, page 17C41 & JP, A, 54/10282 (MITSUBISHI RAYON K.K.) see the abstract	1,2,5-7,13
Y		8-12, 14-17
A		3,4
Y	EP, A, 0092587 (TORAY IND. INC.) 2 November 1983, see claims 1,9,11,13; page 11, lines 3 to 10; page 13, lines 8 to 22; examples 1,2,5	8-12
A	FR, A, 2435276 (KURARAY CO. LTD.) 4 April 1980, see claims 1,4 to 6; page 7, lines 21 to 30; page 9, line 9 to page 10, line 14; example 4; figure 5	1-8,11,13
A	Journal of Applied Polymer Science, vol. 21, 1977, New York (US) I. Cabasso et al.: "Polysulfone Hollow Fibers: II. Morphology", pages 165 to 180,	1,6-9,12,13 ./.
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
23 September 1985 (23.09.85)	23 October 1985 (23.10.85)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
	see the abstract; page 166, lines 8 to 10, 23 to 36; page 169, line 5 to page 170, line 11; page 170, lines 31 to 47; page 175, lines 31 to 41; page 178, lines 12 to 17; figures 3,4 --	
A	FR, A, 2396104 (NIPPON ZEON CO. LTD.) 26 January 1979, see claims 1 to 4, 8, 36; page 5, lines 19 to 25, page 10, line 37 to page 11, line 11; page 13, lines 15 to 17 --	8,11-13
Y	FR, A, 2265437 (ASAHI K.K.K.K.) 24 October 1975, see page 1, lines 1 to 3, page 5, line 17 to page 6, line 12; example I; claims 1,2,4; figures 1 to 3 --	14,15
Y	US, A, 3871950 (ASAHI K.K.K.K.) 18 March 1975, see claim 1; figures 5j-k, 6; examples 5, 21 to 26; table 11 --	14,15,17
A	& FR, A, 2182202 FR, A, 7315427 (cited in the application) --	1, 3-8
Y	FR, A, 1307979 (THE DOW CHEMICAL CO.) 1962, see page 1, column 2, lines 18 to 30; page 2, column 1, lines 19 to 25, 51 to 54; page 2, column 2, line 39 to page 3, column 1, line 19; page 5, column 1, line 44 to page 5, column 2, line 58; page 8, column 1, lines 8 to 15; summary A, 1,2,4; figure 1 ----- --	14-16

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/FR 85/00147 (SA 9820)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/10/85

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0092587	02/11/83	WO-A- 8301632	11/05/83
		JP-A- 58076104	09/05/83
		JP-A- 58199006	19/11/83
FR-A- 2435276	04/04/80	DE-A- 2935097	20/03/80
		GB-A, B 2031792	30/04/80
		JP-A- 55035969	13/03/80
		US-A- 4269713	26/05/81
		JP-A- 55148211	18/11/80
FR-A- 2396104	26/01/79	JP-A- 54015030	03/02/79
		US-A- 4342711	03/08/82
		US-A- 4385017	24/05/83
FR-A- 2265437	24/10/75	DE-A, B 2513751	09/10/75
		US-A- 4002567	11/01/77
		GB-A- 1497298	05/01/78
		JP-A- 50140544	11/11/75
		JP-A- 50149587	29/11/75
US-A- 3871950	18/03/75	FR-A, B 2182202	07/12/73
		DE-A, B, C 2321460	06/12/73
		GB-A- 1434055	28/04/76
		CA-A- 1042166	14/11/78
		JP-A- 49006552	21/01/74
		JP-A- 48072252	29/09/73
		JP-A- 49090684	29/08/74
FR-A- 1307979		NL-A- 269380	
		GB-A- 970400	
		US-A- 3228877	
		US-A- 3228876	
		NL-C- 128859	
		BE-A- 608328	
		DE-A- 1236476	
		DE-A- 123476	